

В. А. НЕКРАСОВА

ТЕРМИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ АЛКАНОВ  
И ИХ МОНОХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 21 XI 1952)

Процессы хлорирования алифатических углеводородов неоднократно привлекали к себе внимание многих исследователей, стремившихся найти удобные пути перехода от химических инертных парафинов к реакционноспособным галоидопродуктам.

К ранним работам в области термического хлорирования принадлежит исследование В. В. Марковникова (1), который проводил хлорение гексанафта с сухим хлором в отсутствие прямого солнечного света при нагревании до начала кипения. М. Давыдова, З. Панкина и Д. В. Тищенко (2) проводили хлорирование синтетического изопентана в жидкой фазе при 18—20°. При затрате 2 г-моль хлора на 1 г-моль изопентана продукт реакции содержал около 30% монохлоридов, 60% дихлоридов и 10% трихлоридов. Из работ, связанных с получением дихлоридов, необходимо указать на исследование Д. В. Тищенко и А. Чурбакова (3), которые показали, что при жидкофазном хлорировании 1-хлорбутана образуются все четыре возможных изомера дихлорбутана. При этом больше всего (около

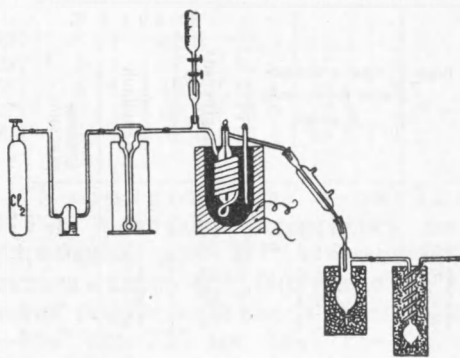


Рис. 1. Прибор для хлорирования углеводородов

50%) образуется 1,3-дихлорбутана.

Таблица 1

Углеводороды	Т. кип./мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
n-гексан	68—69/751	1,3751	0,6594
n-гептан	98—99/754	1,3878	0,6838
n-октан	115—126/754	1,3975	0,7029
n-нонан	150—151/751	1,4056	0,7179
n-декан	174—175/750	1,4121	0,7301

проводились в приборе (см. рис. 1). Свойства исходных углеводородов приведены в табл. 1.

Хлорирование n-гексана. 86 г n-гексана при 197° и отношении углеводорода к хлору 10:1 подвергались хлорированию. Получено 119,8 г хлорпродуктов, из которых при разгонке были выделены следующие фракции (см. табл. 2).

Нам представлялось интересным изучить реакцию термического хлорирования алифатических углеводородов нормального строения с целью нахождения оптимальных условий синтеза монохлорпроизводных алканов. Кроме того, мы ставили себе целью выяснить возможность получения дихлоридов из монохлорпроизводных путем дальнейшего их хлорирования. Опыты

Из данных табл. 2 следует, что фракция 122—124° состоит из вторичных монохлоргексанов, а фракция 134—137° содержит 1-хлоргексан (4). Для выяснения оптимальных условий получения 1-хлорге-

Таблица 2

Пределы выкипания фракций в °	Выход в % от смеси, взятой в разгонку	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MRD		Содерж. хлора в %	
				найд.	выч.	найд.	выч.
122—124	10	1,4136	0,8732	34,45	34,4	29,58	29,4
134—137	71,0	1,4232	0,8781	34,64	35,04	29,53	29,4

ксана поставлены опыты хлорирования *n*-гексана при различных температурах углеводорода и хлора. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Т-ра в °	Мол. отношение <i>n</i> -гексана и хлора	Выход в %		
		1-хлоргексана	втор. монохлоридов	дихлоргексанов
97	3 : 1	16	44	нет
147	3 : 1	45	25	"
167	3 : 1	63	12	"
197	3 : 1	68	10	"
197	10 : 1	71	10	"

Из данных табл. 3 можно заключить, что лучшие выходы 1-хлоргексана получаются при температуре 197° и отношении углеводорода к хлору 10:1.

С целью нахождения оптимальных условий получения дихлоридов гексана из 1-хлоргексана была проведена серия опытов при различных температурах и отношениях монохлорида и хлора. Установлено, что наиболее благоприятными являются температура 257° и отношение монохлоргексана и хлора 6:1. Для примера приведем здесь результаты хлорирования при этих условиях.

Для опыта было взято 120 г 1-хлоргексана, обладавшего следующими свойствами: т. кип. 134—137° при 758 мм,  $n_D^{20}$  1,4232,  $d_4^{20}$  0,8781, содержание хлора 29,53%. Получено 153,8 г вещества, которое было при фракционировании разделено на следующие фракции: I — т. кип. 172—174°, 5,1 г — 3,3%,  $n_D^{20}$  1,4690,  $d_4^{20}$  1,0800, содержание хлора 45,93%; II — т. кип. 203—205°, 45,74 г — 29,7%,  $n_D^{20}$  1,4760,  $d_4^{20}$  1,1086; содержание хлора 45,98%; III — т. кип. 70—74° при 10 мм; 103,2 г — 67,0%,  $n_D^{20}$  1,4620,  $d_4^{20}$  1,0660, содержание хлора 45,82%. Свойства этих фракций соответствуют литературным данным (5) для 1,2-, 1,5- и 1,6-дигалоидопроизводных гексана.

Хлорирование *n*-гептана. 100 г *n*-гептана подвергались хлорированию при 197° и отношении углеводорода к хлору 10:1. Получено 140 г охлоренного продукта, из которого при разгонке были выделены фракции 159—161° (56 г — 40%,  $n_D^{20}$  1,4292,  $d_4^{20}$  0,8745, содержание хлора 26,44%) и 45—47° при 19,5 мм (51,2 г — 37%,  $n_D^{20}$  1,4241,  $d_4^{20}$  0,8681, содержание хлора 26,42%).

Судя по свойствам этих функций, они представляют собой, соответственно, 1-хлоргептан (6) и смесь вторичных монохлоргептанов. Далее были проведены опыты хлорирования *n*-гептана при различных температурах и отношениях углеводорода и хлора. Результаты опытов, в каждый из которых было взято по 100 г гептана, приведены в табл. 4.

Из табл. 4 следует, что 1-хлоргептан получается с лучшими выходами при 257° и отношении гептана к хлору, равном 10:1.

Предварительными опытами было найдено, что лучшими условиями образования дихлоридов являются температура 277° и отношение

монохлорида и хлора 6:1. При хлорировании 134 г 1-хлоргептана получено 167,2 г хлоропродукта; при разгонке его были выделены следующие фракции: I — т. кип. 82—84° при 20 мм, 6,7 г — 4,0%,  $n_D^{20}$  1,4436,  $d_4^{20}$  1,0088, содержание хлора 41,87%; II — т. кип. 120—122° при 28 мм, 152,15 г — 91,0%,  $n_D^{20}$  1,4480,  $d_4^{20}$  1,0480, содержание хлора 41,96%; III — т. кип. 68—72° при 7 мм, 8,36 г — 5,0%,  $n_D^{20}$  1,4484,  $d_4^{20}$  1,0625, содержание хлора 42,1%. Свойства этих фракций близки к константам 1,1-, 1,7-, 1,2-дихлоргептенов, указанным в литературе (7).

Таблица 4

Т-ра н о	Мол. отноше- ние угле- водорода и хлора	Выход в %	
		1-хлоргептана	втор. моно- хлоридов
197	3 : 1	15	40
197	6 : 1	20	39
197	10 : 1	40	37
217	10 : 1	46	35
227	10 : 1	54	28,7
237	10 : 1	56	26
247	10 : 1	63	20,7
257	10 : 1	67	14
277	10 : 1	65	12

Таблица 5

Т-ра в °	Мол. отношение н-октана и хлора	Выход в %			
		1-хлор- октана	втор. моно- хлоридов	дихлор- октанов	остаток и потери
277	6 : 1	61,3	22,3	14,2	2,2
297	6 : 1	57,0	24,4	17,2	1,2
317	6 : 1	49,2	19,1	29,0	2,7
277	10 : 1	60,3	23,0	12,2	4,5
277	4 : 1	52,0	26,4	19,3	2,3

Хлорирование *n*-октана. 114 г *n*-октана подвергались хлорированию при 277° и отношении октана к хлору 6:1. Получено 155,2 г хлоропродуктов. При фракционировании полученной смеси были выделены следующие фракции: I — 182—184° при 755 мм, 95,1 г — 61,3%,  $n_D^{20}$  1,4425,  $d_4^{20}$  0,8970, содержание хлора 23,80%; II — 171—173° при 755 мм, 34,6 г — 22,3%; III — 185—193°, 21 г — 14,2%. Фракция I представляет собой 1-хлороктан (6), фракция II принималась за вторичные монохлориды, а фракция III — за дихлориды.

Далее были проведены опыты хлорирования *n*-октана при различных температурах и отношениях октана и хлора (см. табл. 5).

Хлорирование *n*-нонана. 128 г нонана хлорировались при 297° и отношении углеводорода и хлора 6:1. Получено 170,5 г хлоропродуктов. При разгонке были выделены следующие фракции: I — 202—204°, 91,2 г — 53,5%,  $n_D^{20}$  1,4402,  $d_4^{20}$  0,8806, содержание хлора 21,57%; II — 190—192°, 56,6 г — 33,2%; III — 204° и выше, 17,8 г — 10,3%. Первая фракция является 1-хлорнонаном (6), а II и III принимаются, соответственно, за вторичные хлорнонаны и дигалоидопроизводные нонана. Проведенные затем опыты, в которых изменялись условия хлорирования, суммированы в табл. 6. Из данных этой таблицы следует, что больший выход 1-хлорнонана получается при 317° и отношении нонана к хлору 10:1.

Хлорирование декана. 144 г декана хлорировались при 337° и отношении декана к хлору, равном 6:1. Получено 188 г охлоренных продуктов. Фракционированием из них выделены следующие фракции: I — 223—225° при 754 мм, 93,0 г — 49,5%,  $n_D^{20}$  1,4381,  $d_4^{20}$  0,8701, содержание хлора 20,08%; II — 210—212°, 70,1 г — 37,3; III — 224° и выше, 19,55 г — 10,4%. На основании сопоставления констант с литературными данными (6) можно считать, что фракция I представляет собой 1-хлордекан, а фракции II и III принимались в дальнейших опытах за вторичный хлордекан и дихлордеканы, соответственно.

Результаты проведенных далее опытов хлорирования декана при различных температурах и отношениях углеводорода и хлора показаны в табл. 7.

Таблица 6

Т-ра в °	Мол. отношение н-нонана и хлора	Выход в %			
		1-хлорнонана	втор. монохлоридов	дихлорнонанов	остаток и потери
297	6 : 1	53,5	33,2	10,3	3,0
317	6 : 1	58,2	22,0	17,0	2,8
337	6 : 1	54,0	24,0	19,2	2,8
317	10 : 1	58,3	23,2	16,0	2,5
317	4 : 1	49,0	25,0	23,2	2,8

Таблица 7

Т-ра в °	Мол. отношение н-декана и хлора	Выход в %			
		1-хлордекана	втор. монохлоридов	дихлордеканов	остаток и потери
337	6 : 1	49,5	37,3	10,4	2,8
357	6 : 1	54,5	25,4	17,2	2,9
377	6 : 1	52,7	24,6	19,7	3,0
357	10 : 1	55,0	27,3	15,0	2,7
357	4 : 1	48,3	29,0	20,2	2,5

Суммируя результаты, полученные при хлорировании алканов нормального строения, можно видеть, что существенное значение в этом процессе имеет отношение углеводорода и хлора в реакционной смеси. Для уменьшения подобных процессов весьма важно, чтобы в реакционном пространстве всегда был большой избыток углеводорода. Важно также отметить, что при хлорировании более высококипящих углеводородов избирательность процесса уменьшается и в продуктах реакции, кроме монохлоридов, появляются заметные количества дихлоридов.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Д. В. Тищенко за ценные советы и неизменный интерес к работе.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
30 X 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Марковников, ЖРХО, **30**, 158 (1898). <sup>2</sup> М. Давыдова, З. Панкина, Д. В. Тищенко, ЖОХ, **6**, 1992 (1937). <sup>3</sup> Д. В. Тищенко, А. Чурбаков, ЖОХ, **7**, 893 (1937). <sup>4</sup> R. H. Clark, H. R. Streight, Trans. Roy. Soc. Can., (3) **23**, Sect. 3, 77 (1929). <sup>5</sup> J. V. Braun, C. Müller, Ber., **38**, 2344 (1905). <sup>6</sup> M. L. Bouveault, G. Blanc, Bull. Soc. Chim., **31**, 673 (1904); A. J. Vogel, J. Chem. Soc., 636 (1943); G. Компра, V. Talvitie, J. prakt. Chem., **136**, 193 (1932).